

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-208988

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl.

C08L 83/04
C08G 77/38
C08J 3/03
C08J 3/075
C08K 5/54

(21)Application number : 07-280951

(71)Applicant : DOW CORNING CORP

(22)Date of filing : 27.10.1995

(72)Inventor : LILES DONALD T
MURRAY DAVID LOGAN

(30)Priority

Priority number : 94 330403 Priority date : 28.10.1994 Priority country : US

(54) POLYMER EMULSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an endcapped, noncross-linked polydiorganosiloxane emulsion which exhibits physical characteristics of gum or fluid when dehydrated.

SOLUTION: The emulsion contains a water-base polydiorganosiloxane emulsion contg. water, a surfactant, and silanol-terminated polydiorganosiloxane molecules, an endcapped silane represented by the formula: R₃SiX (wherein X is a hydrolyzable group; and each R is independently 1-7C alkyl), and an organotin catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-208988

(43)公開日 平成8年(1996)8月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R U			
C 0 8 G 77/38	N U F			
C 0 8 J 3/03	C F H			
3/075	C F H			

C 0 8 J 3/ 03 C F H
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-280951	(71)出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORA TION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22)出願日	平成7年(1995)10月27日	(72)発明者	ドナルド テイラー リルス アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン ド, ウェイクフィールド 1205
(31)優先権主張番号	3 3 0 4 0 3	(72)発明者	デビッド ローガン マーレイ アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン ド, ウェスト ハインズ ストリート 1411
(32)優先日	1994年10月28日	(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 ポリマーエマルション

(57)【要約】

【課題】 水を除去することによりガム又は流体の物理的特性を示す、末端ブロックされた非架橋ポリジオルガノシロキサンエマルションを提供する。

【解決手段】 このポリジオルガノシロキサンエマルションは、(A)水、界面活性剤及びシラノール基を末端に持つ複数のポリジオルガノシロキサン分子を含む、前もって形成された水性ポリジオルガノシロキサンエマルションと、(B)式 R_3SiX を有する末端ブロック用シラン(式中のXは加水分解可能な基、Rは炭素原子数1~7の同一の又は異なるアルキル基である)と、(C)有機不溶媒とを含んでなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 水、界面活性剤、及びシラノール基を末端に持つ複数のポリジオルガノシロキサン分子を含む、前もって形成された水性ポリジオルガノシロキサンエマルジョンと、(B) 式 R_3SiX を有する末端ブロック用シラン（式中の X は加水分解可能な基であり、R は炭素原子数が 1～7 の同一の又は異なるアルキル基である）と、そして (C) 有機すず触媒とを含むポリマーエマルジョン。

【請求項 2】 前記ポリジオルガノシロキサンがシラノール基を末端に有するポリジメチルシロキサンである、請求項 1 記載のポリマーエマルジョン。

【請求項 3】 前記有機すず触媒がすず (I I) カルボキシレート及びジアルキルすず (I V) カルボキシレートからなる群より選ばれる、請求項 1 記載のポリマーエマルジョン。

【請求項 4】 前記末端ブロック用シランがトリメチルメトキシシランである、請求項 1 記載のポリマーエマルジョン。

【請求項 5】 充填剤を含有している、請求項 1 記載のポリマーエマルジョン。

【請求項 6】 前記水を除去されている、請求項 1 記載のポリマーエマルジョン。

【請求項 7】 下記の工程 (I) と (I I) を含む、末端をブロックされたポリマーエマルジョンの調製方法。

(I) 水、界面活性剤、及びシラノール基を末端に持つ複数のポリジオルガノシロキサン分子を含む、前もって形成された水性ポリジオルガノシロキサンエマルジョンに、式 R_3SiX を有する末端ブロック用シラン（式中の X は加水分解可能な基であり、R は炭素原子数が 1～7 の同一の又は異なるアルキル基である）と有機すず触媒とを加える工程

(I I) 工程 (I) の反応物を末端をブロックされたポリマーエマルジョンを生じるのに十分な時間反応させる工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エマルジョン中のポリジオルガノシロキサン分子をトリアルキル官能性シランを用いて末端キャップする方法と、その結果得られた組成物とに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 米国特許第 2755194 号明細書には、ポリエチレングリコールトリメチルモノエーテルとアルキルアリアルポリエーテルスルフェートナトリウム塩、水及びシロキサンポリマーと一緒に混練して、種々の官能性を持つポリジオルガノシロキサンエマルジョンを調製することが教示されている。この米国特許明細書は、乳化方法を教示して、エマルジョン組成物の官能性を制御する方法を教

示しようというものである。

【0003】 米国特許第 3294725 号明細書には、水性媒体中において $R_nSiO_{(4-n)/2}$ 又は $HOR_2SiQSiR_2OH$ （これらの式の R は水素原子、炭化水素基又はハロ炭化水素基であり、n は好ましくは 2 であり、Q は二価の炭化水素基又はエーテル基含有炭化水素基である）を、 $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$ といったような界面活性スルホン酸触媒を使って重合させることにより調製される安定なポリジオルガノシロキサンエマルジョンが開示されている。この特許明細書の例 3 では、ヘキサメチルジシロキサンを使用してトリメチル基で末端キャップしたポリマーが製造されている。しかし、それは重合中に鎖の末端を変性することのみを教示しているのに対し、本発明の方法はポリジオルガノシロキサンエマルジョンの後での変性を要求している。

【0004】 米国特許第 4618642 号明細書には、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンの分散粒子を含有しているアニオンエマルジョン、ジアルキルすずジカルボキシレート、式 $RSi(OR')_3$ のシラン（この式中の R は炭素原子数 1～4 の一価の炭化水素基であり、R' は炭素原子数 1～4 の低級アルキル基又は式 $-N=CR_2$ の基である）、及び不活性の非ケイ素質充填剤を混合して得られる、水性のシリコーンエラストマーエマルジョンが記載されている。この特許明細書のものと違って、本発明の組成物では $RSi(OR')_3$ を使用しない。

【0005】 米国特許第 4782112 号明細書には、(A) 水、乳化剤、及び各分子中にケイ素に結合したヒドロキシル基を少なくとも 2 個有するジオルガノポリシロキサンから構成された、シリコーン水性エマルジョンと、(B) 水、乳化剤、及び各分子中にケイ素に結合した水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノ水素ポリシロキサンから構成された、シリコーン水性エマルジョンと、(C) 硬化触媒との混合物が提示されている。それは、優れた貯蔵安定性と、硬化によって、優れた耐アルカリ性、撥水性、撥水剤シール適性及び接着の耐久性を有するゴム状エラストマーフィルムを形成することとを特徴としている。とは言え、この特許明細書は、本発明が行うようなポリシロキサンへの官能性付与 (functionalizing) シランの添加を教示していない。

【0006】 米国特許第 4954565 号明細書には、水の除去によりエラストマーを生じる、貯蔵安定性のある水性シリコーンエマルジョンが記載されている。これは、水中に分散した粒子のエマルジョンとして存在する末端をヒドロキシ基でブロックされたポリジオルガノシロキサンと、架橋剤と、すず触媒とを組み合わせる製造される。このすず触媒は、有機基と組み合わせられた二価のすず原子の形態をしている。上記のエマルジョンは、ポリジオルガノシロキサンの架橋後に、コロイダルシリ

力で補強され、この補強は補強したエマルションの貯蔵寿命に影響を及ぼさない。しかし、この特許明細書は、モノアルコキシ官能性付与シランを含まないので本発明と異なる。更に、この米国特許明細書は、シラノール官能性ポリマーにモノ加水分解性シランを加えて非架橋ポリマーを生成することを教示していない。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 水、界面活性剤、及びシラノール基を末端に持つ複数のポリジオルガノシロキサン分子を含む、前もって形成された水性ポリジオルガノシロキサンエマルションと、(B) 式 R_3SiX を有する末端ブロック用シラン（式中の X は加水分解可能な基であり、R は炭素原子数が 1～7 の同一の又は異なるアルキル基である）と、そして (C) 有機すず触媒とを含む、トリアルキルシロキシ末端基を有する非架橋エマルションポリマーを提供する。

【0008】上記の (A) の反応物は、従来技術の文献に記載されたエマルションポリマーとは違う末端をブロックされたポリマーエマルションを前もって形成するのに十分な時間反応させられる。

【0009】本発明者らの末端ブロック用シランを、有機すず触媒の存在下で上記のポリジオルガノシロキサンエマルションに加えると、各鎖の末端にトリアルキルシロキシ末端ブロック基を持つポリジオルガノシロキサンからなる末端をキャップされたポリマーが生じる。「末端ブロック基」とは、それ以上通常の化学反応を受けない不反応性基を意味する。

【0010】本発明の方法は、鎖の末端での末端ブロック用シランの特別な置換を可能にする。この結果は、思いも寄らぬことには、一つの加水分解性基を有するある一定の末端ブロック用シランを選び、そして次にこのシランをすず触媒の存在下において、上記の前もって形成したエマルションに加えることで達成される。本発明の末端をブロックされたポリオルガノシロキサンエマルションは、ひとたび水を取り除かれると、ガム又は流体の物理的特性を示す。

【0011】結果として得られた本発明の末端ブロックされたポリジオルガノシロキサンエマルションは、スリッパ剤、潤滑剤、消泡剤、剥離剤及び布帛疎水化処理剤として使用される。

【0012】本発明のポリジオルガノシロキサンエマルションは、重合中に鎖の末端にトリアルキル官能基が結合させられる従来技術において知られている系と対照的である。そのような系は、高分子量のポリマーを容易に製造しない。本発明の方法はまた、架橋用のトリアルコキシシランよりもむしろ単一の加水分解性基を有するトリアルキルシランを使用するという点で、すず触媒を使用する従来技術の方法とも異なる。トリアルコキシシランを使用すると、結果として得られる生成物はエラストマーのポリジオルガノシロキサンからなり、そしてそ

れは水の除去により、溶剤に不溶性のエラストマーフィルムを生じるのに対して、本発明の方は対照的に非架橋のポリジオルガノシロキサンエマルションからなり、これは水を除去されると溶剤に可溶性である粘着性の、ガム様又は流体様フィルムを形成する。

【0013】本発明は、(A) 水、界面活性剤、及びシラノール基を末端に持つ複数のポリジオルガノシロキサン分子を含む、前もって形成された水性ポリジオルガノシロキサンエマルションと、(B) 式 R_3SiX を有する末端ブロック用シラン（この式中の X は加水分解性の基であり、R は炭素原子数が 1～7 の同一の又は異なるアルキル基である）と、そして (C) 有機すず触媒とを含む、末端をブロックされた非架橋エマルションポリマーを提供する。

【0014】シラノール基を末端に有するポリジオルガノシロキサンの複数の粒子を有する水性エマルションは、当該技術分野で知られている通常の方法により調製される。この構成成分は、ポリジオルガノシロキサン及び水のほかに、エマルション中の分散されたポリジオルガノシロキサン粒子を安定化させる少なくとも 1 種の界面活性剤も含有する。このエマルションのポリジオルガノシロキサン粒子は、平均の大きさが 0.1～10 μm 、好ましくは 0.5～1 μm であるべきである。上記のエマルションは 20～70 重量%の範囲の固形分含有量であるのが好ましく、固形分含有量は最も好ましくは約 65 重量%である。

【0015】これらのエマルションは当該技術分野においてよく知られており、そして、環式又は線状のオリゴマーのジオルガノシロキサンを上記の界面活性剤の助けを借りて水性連続相に分散させ、その後酸又は塩基触媒を投入して乳化重合させる方法により調製することができる。これらの方法は、米国特許第 3294725 号及び同第 2891920 号各明細書の開示により例示される。好ましい態様においては、用いられる界面活性剤はアニオンタイプのものであり、例えばラウリル硫酸ナトリウムあるいはラウリル硫酸アンモニウムの如きものであり、そして触媒はドデシルベンゼンスルホン酸であって、後者は当該系において界面活性剤としても作用する。米国特許第 4618642 号及び同第 4954565 号各明細書に教示されているエマルションも、本発明で利用することができる。ポリジオルガノシロキサンエマルションは直接の乳化により調製することもできる。この方法では、水、ポリジオルガノシロキサン及び 1 又は 2 種以上の界面活性剤の混合物を高剪断条件下で、通常の混合装置かあるいは高剪断力装置、例えばホモジナイザーのようなもの、のいずれかを用いて処理する。これらのエマルションを調製するための方法は米国特許第 4177177 号明細書に説明されている。

【0016】ポリジオルガノシロキサン分子の主鎖から枝分かれする有機基は、炭化水素基又はハロゲン化炭化

水素基、例えば炭素原子数 1~20 のアルキル基及び置換アルキル基のようなものや、シクロアルキル基、例えばシクロヘキシル基のようなものや、芳香族炭化水素基、例えばフェニル基、ベンジル基及びトリル基の如きものから、独立に選ばれる。好ましい有機基は、炭素原子数が 1~4 の低級アルキル基、フェニル基、そして例えば 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基の如きハロゲン置換されたアルキル基である。ポリジオルガノシロキサンは、そのような有機基を含有しているホモポリマーでも、コポリマーでも、あるいはターポリマーでもよい。実例には、数ある中で、ジメチルシロキシ単位とフェニルメチルシロキシ単位を含む系、ジメチルシロキシ単位とジフェニルシロキシ単位を含む系、及びジメチルシロキシ単位とジフェニルシロキシ単位とフェニルメチルシロキシ単位とを含む系が含まれる。最も好ましくは、ポリジオルガノシロキサンは、分子の各末端をシラノール基で停止されたポリジメチルシロキサンである。

【0017】構成成分(B)、すなわち末端ブロック用シランは、式 R_3SiX を持つシランであって、この式の R は炭素原子数 1~7 の同じ又は異なるアルキル基である。これらの基の例を挙げると、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ヘキシル基、あるいはそれらの組み合わせである。最も好ましい R 基はメチル基である。

【0018】X は任意の加水分解可能基である。「加水分解可能基」(あるいは「加水分解性基」)という用語は、ケイ素に結合した、室温で水により加水分解される任意の基を意味する。加水分解可能基 X には、水素原子、ハロゲン原子、例えば F、Cl、Br 又は I のようなもの、式 OY の基(この式の Y は任意の炭化水素基又はハロゲン化した炭化水素基、例としてメチル基、エチル基、イソプロピル基、オクタデシル基、アリル基、ヘキセニル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、 β -フェニルエチル基のようなもの、あるいは任意の炭化水素エーテル基、例として 2-メトキシエチル基、2-エトキシイソプロピル基、2-ブトキシイソブチル基、p-メトキシフェニル基又は $-(CH_2CH_2O)_2CH_3$ といったようなもの、あるいは任意の N、N-アミノ基、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基又はジシクロヘキシルアミノ基の如きものが含まれる。X はまた、任意のアミノ基、例えば NH_2 、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基又はジシクロヘキシルアミノ基のようなものや、あるいは式 $ON=CM_2$ 又は $ON=CM'$ の任意のケトキシム基でもある。M は、任意の一価の炭化水素又はハロゲン化炭化水素基、例としては上記の Y について示したようなものであり、そして M' は任意の二価の炭化水素基であって、その両方の価標が炭素に結合するもの、例えばヘ

キシレン基、ペンチレン基又はオクチレン基のようなものである。

【0019】X は、式 $-N(M)CONM''_2$ のウレイド基でもよく、この式の M は先に定義されたとおりであり、上記の Y について示したような炭化水素基であり、そして M'' は水素原子、あるいは M 基のうちのいずれかのものである。X は更に、式 $-OOCMM''$ のカルボキシル基であり、この式の M と M'' は先に定義したとおりであり、あるいは上記の Y について例示したようなハロゲン化炭化水素基であり、又は式 $-NMC=O(M'')$ のカルボキシルアミド基であって、この式の M と M'' は先に定義したとおりである。X はまた、式 $-OSO_2(OM)$ のスルフェート基又はスルフェートエステル基(この式の M は先に定義したとおりであり、Y について例示した炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基である)、シアノ基、イソシアネート基、及び式 $-OP(O)(OM)_2$ のホスフェート基又はホスフェートエステル基(この式の M は先に定義されたとおりである)でもよい。

【0020】本発明の最も好ましい加水分解可能基はアルコキシ基である。実例は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基及び 2-エチルヘキソキシ基であり、例えばメトキシメトキシ基又はエトキシメトキシ基といったようなアルコキシ基であり、そして例えばエトキシフェノキシ基のようなアルコキシアリールオキシ基である。最も好ましいアルコキシ基はメトキシ基又はエトキシ基である。

【0021】有機すず触媒の構成成分(C)は、すずの有機塩であって、例としては、すず(II)カルボキシレート、例えばオレイン酸第一すず及び第一すずナフタネート(stannous naphthanate)のようなものや、ジアルキルスズ(IV)カルボキシレート、例えばジブチルスズジアセテート及びジブチルスズジラウレートといったもの、そして米国特許第 5034455 号明細書に教示された、構造式 $(Bu)_2SnCl-O-(Bu)_2OH$ (この式の Bu はブチル基を表す)により例示されるような、すず(IV)スタノキサン、を挙げることができる。好ましい態様においては、触媒はオクタン酸第一すずである。

【0022】本発明の組成物を調製するためには、第一の工程において、前もって形成した水性ポリジオルガノシロキサンエマルジョンに有機すず硬化触媒と末端ブロック用シランを加える。末端ブロック用シランは、ポリオルガノシロキサンの粒子中へ移動し、そこで、有機すず触媒の存在下でポリジメチルシロキサン分子末端のシラノール基と縮合する。従来技術と異なり、本発明のポリオルガノシロキサン分子間では架橋は起こらない。と言うのは、末端ブロック用シランはただ一つの加水分解可能基を持ち、従って架橋することができないからであ

る。これは、シランのケイ素原子に3個またはこれより多くの加水分解可能基があることから、水を取り除くとエラストマーの物理的特性を示す架橋したポリオルガノシロキサンエマルジョンが生じることになる、従来技術で教示されたシランと対照して驚くほど際立っている。従って、本発明の架橋していないポリオルガノシロキサンエマルジョンは、水を除去するとガム又は流体の物理的特性を示す。

【0023】加える順番は重要とは思えないとは言うものの、最初に、エマルジョン中のシラノール基を末端に持つポリジオルガノシロキサン100重量部に0.05～2重量部の、好ましくは0.3～0.6部の触媒を加えるのが好ましい。次に、この混合物に、ポリジオルガノシロキサン100重量部ごとに0.1～10重量部の、好ましくは約1部の末端ブロック用シランを加え、そして得られたエマルジョンを第二の工程で熟成させる。通常、この熟成処理工程には室温で1時間半から4時間を要する。末端ブロック用シランの含有量が0.1部未満である場合には、不完全な末端キャッピングが認められ、またこの成分が10部を超えると、加水分解性基Xが反応すると生成される副生物がエマルジョンを不安定にしかねない。室温でも高温でも行うことができる、熟成処理工程の間は、エマルジョンのpHを4～10.5に維持すべきである。本発明の組成物は充填剤を含有することもできる。

【0024】

【実施例】本発明の組成物を更に説明するために以下に掲げる例を提供するが、これらの例は本発明を限定するものと解すべきではない。相反する指示がない限り、例中の全ての部数及び百分率は重量を基準としており、そして全ての測定値は25℃で得られたものである。

【0025】【例1】次のようにして、シラノール官能性ポリジメチルシロキサンエマルジョンを調製した。すなわち、200gの水に4.0gのラウリル硫酸ナトリウムを加え、続いて平均の重合度がおおよそ50の末端をシラノール基でブロックされたポリジメチルシロキサンを200g加えた。この混合物を15分間攪拌し、そして得られた分散液を、55.2MPa(8000psi)でMicrofluidics(商標)Microfluidizerを2回通過させて均質化した。この結果得られたエマルジョンは、平均粒子寸法310nmのポリジメチルシロキサンを50重量%含有していた。

【0026】このポリジメチルシロキサンエマルジョンの50gへ、0.17gのオクタン酸第一すずを加えた。このラテックスをかき混ぜ、そして1.50gのトリメチルメトキシシランを一滴ずつ加えた。1.5gのエマルジョンを、テトラクロロエチレン中の無水硫酸ア

ンモニウムスラリーに加えて、テトラクロロエチレンへ転相(invert)した。ポリジメチルシロキサンのシラノール含有量を、Perkin Elmer(商標)モデル1640 FTIRを使って3693cm⁻¹の赤外光の吸収を測定して求めた。エマルジョンの別の分をトルエンへ転相し、そしてゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により分子量を測定した。末端キャッピング効率、あるいはトリメチルメトキシシランでキャップされた鎖末端の率を、FTIRで測定されたシラノールの鎖末端の数をGPC分子量について計算された全鎖末端の数で割って、次にこの数字を1から差し引いて求めた。

【0027】16時間後に、鎖末端のうちの85%がトリメチル基でキャップされ、そして4日後には、鎖末端のうちの93%がトリメチル基でキャップされた。

【0028】【例2】オクタン酸第一すずの代わりに0.15gのジブチルすずジアセテート(DBTDA)を使用したことを除いて、例1と同様に末端キャッピング反応を実施した。

【0029】次いで、例1のFTIR手法を使って末端キャッピング効率を求めた。16時間後には、ポリマーの鎖末端のうちの72%がトリメチル基でキャップされ、4日後には、末端基のうちの93%がトリメチル基でキャップされた。

【0030】【例3】固形分含有量がおおよそ62重量%であり、平均粒子寸法がおおよそ420nmであって、ポリマーの重量平均分子量がおおよそ300,000である、シラノール基を末端に持つPDMSのアニオン安定化した水性エマルジョンを、米国特許第4618642号明細書に記載された方法に従って調製した。次に、このエマルジョンに0.6gのオクタン酸第一すずを加えて、3時間かき混ぜた。続いて、攪拌を続けながらエマルジョンに1.0gのトリメチルメトキシシランを一滴ずつ加えた。10分後、攪拌を停止し、そしてエマルジョンを更に1時間静置した。

【0031】次いで、例1で説明したのと同じFTIR手法を使って末端キャッピング効率を求めた。48時間後に、末端基のうちの93%がトリメチル基でキャップされた。

【0032】【例4】オクタン酸第一すずの代わりに0.6gのジブチルすずジアセテート(DBTDA)を使用したことを除き、例1のとおり末端キャッピング反応を実施した。

【0033】次いで、例1で説明したのと同じFTIR手法を使って末端キャッピング効率を求めた。4日後に、末端基の100%がトリメチル基でキャップされた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/54				